Ueber die Mono- und Dimethylnaphtaline im Steinkohlenteer.

Hans Schwarz.

Ueber
Mono- und Dimethylnaphtaline im Steinkohlenteer.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Hans Schwarz

aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Annahme der Dissertation: 31. Oktober 1912.

Dettelbach a. M.
Buch- und Kunstdruckerei Konrad Triltsch
1913.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0102

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chem.-technischen Laboratorium der k. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herrn Professor Dr. G. Schultz sage ich auch an dieser Stelle für seine Anregungen und wertvollen Ratschläge meinen wärmsten Dank.

Einleitung.

Die Schwierigkeit, die Mono- und Dimethylnaphtaline aus dem Steinkohlenteere zu isolieren, liegt in der großen Lösungsfähigkeit dieser Körper, gegenüber den im Teere vorkommenden festen Kohlenwasserstoffen. Die allgemeinen Trennungsmethoden wie Ausfrieren, fraktionierte Destillation, fraktionierte Krystallisation oder Sulfuration können entweder gar nicht oder nur in beschränktem Maße angewandt werden. Es dürften dies die Gründe sein, warum es erst Wendt[1]) in neuerer Zeit gelungen ist, α- und β-Monomethylnaphtalin in reinem Zustande darzustellen. Emmert und Reingruber, welche sich mit der Isolierung der Dimethylnaphtaline[2]) beschäftigten, konnten nur α-Dimethylnaphtalin[3]) im Steinkohlenteere nachweisen.

Das Ausgangsmaterial, das mir zur Verfügung stand, war ein Teeröl (50 l), aus der chemischen Fabrik für Teer- und Erdölindustrie zu Pasing, das frei von Basen und Säuren war. Es ging der Hauptsache nach zwischen 200° und 300° C über, und stellte eine leicht bewegliche, blau fluoreszierende Flüssigkeit von spezifischem, aromatischem Geruche dar.

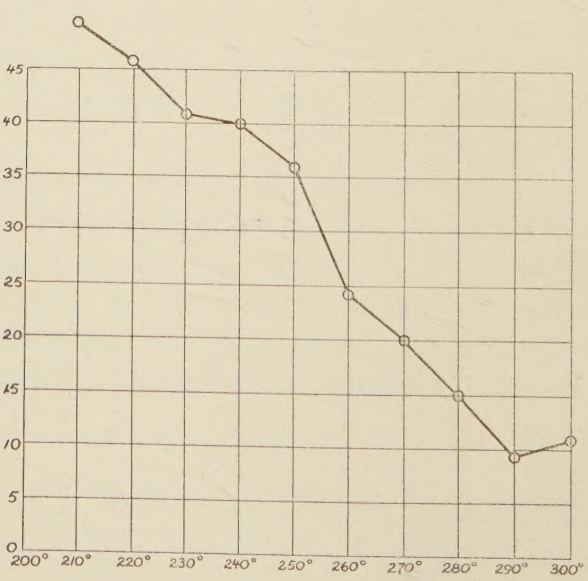
---

[1]) J. f. p. Ch. 46. S. 317.
[2]) Ann. 206, S. 367.
[3]) Ann. 211, S. 365.

Bevor ich zur eigentlichen fraktionierten Destillation schritt, machte ich mit 300 g des Öles einen Destillationsvorversuch, welcher folgendes Resultat ergab:

Lauf. Nr.	Siedepunkt bei 715 mm	Mengen in gr	Prozente	
1	200°—210°	49	16.3	77.2% Naphtalin + Monomethylnaphtaline
2	210°—220°	46	15.3	
3	220°—230°	42	14.0	
4	230°—240°	40	13.3	
5	240°—250°	37	12.3	
6	250°—260°	24	8.0	
7	260°—270°	20	6.6	
8	270°—280°	15	5.0	
9	280°—290°	9	3.0	
10	Über 290°	12	4.0	

In der folgenden Destillationskurve sind die Ergebnisse der Destillation graphisch dargestellt. Es sind in derselben



die Temperaturgrade auf der Abszissenachse, die von 10° zu 10° übergegangenen Mengen in g auf der Ordinatenachse des Koordinatensystems aufgetragen.

Aus diesem Vorversuche ersieht man, daß die Hauptmenge des Öles (70.12 %) zwischen 200°—250° C übergeht, welche als Bestandteile fast ausschließlich Naphtalin und die beiden isomeren Monomethylnaphtaline enthält; ferner, daß die Fraktionen 250°—270°, welche sich im wesentlichen aus Dimethylnaphtalinen zusammensetzen, nur 15 % des Öles ausmachen. Wenn sich nun auch die Siedepunkte und damit die Gewichtsmengen bei der fraktionierten Destillation verschieben, so kann man aus obigen Daten doch schon folgern, daß die Monomethylnaphtaline in viel größeren Mengen im Steinkohlenteere vorkommen, als die Dimethylnaphtaline.

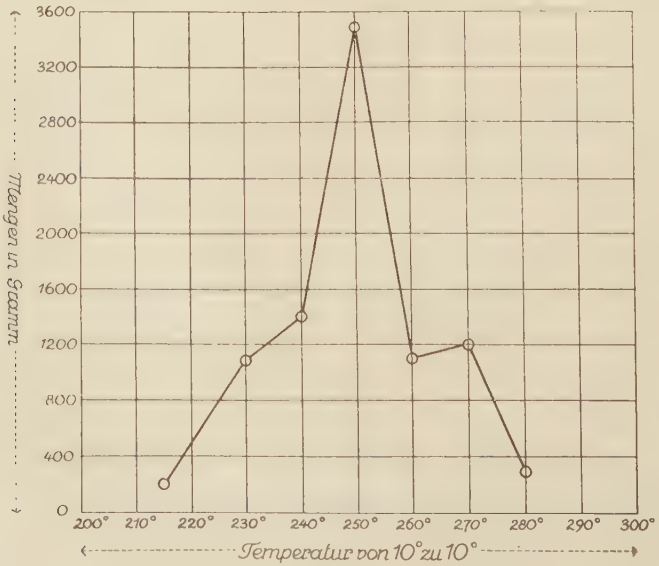
I. Verarbeitung des Teeröles auf die isomeren Monomethylnaphtaline.

Die Rohdestillation des Öles führte ich in einem kupfernen Kessel von ca. 10 Liter Inhalt, der mit einem Schlangenkühler aus Eisen in Verbindung stand, in Portionen von fünf Litern aus, und fing die Fraktionen von 10° zu 10° auf. Letztere waren sämtlich von hellgelber Farbe, gingen aber beim Stehen an der Luft rasch ins Dunkelbraune über. Grosse Schwierigkeiten bereitete mir das Naphtalin, welches sich noch in der Fraktion 250°—260° vorfand; die sich beim Stehen der einzelnen Fraktionen abgeschiedenen Mengen desselben nutschte ich ab und preßte die Rückstände kräftig aus. Das Naphtalin durch Ausfrieren zu entfernen, hielt ich wegen der damit verbundenen großen Verluste an anderen Kohlenwasserstoffen für unzweckmäßig. Nach fünfmaligem Destillieren der Rohfraktion war es mir gelungen, die Hauptmengen des Naphtalins zu entfernen.

Die weitere fraktionierte Destillation führte ich in einer Kupferblase, welche mit einem Linnemann'schen Aufsatze versehen war, aus. Das Thermometer (Anschütz-Normalthermometer) befand sich im Dampf, die Destillationsgeschwindigkeit war 1 Tropfen pro Sekunde. Nach langwierigem Fraktionieren erhielt ich folgende Partieen mit konstanten Siedepunkten, welche ich zur Isolierung der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe verwendete.

Fraktion	Siedepunkt bei 720 mm	Mengen in gr	Farbe
A.	200^0-215^0	200	farblos
B.	215^0-230^0	1100	schwach gelb
C.	230^0-240^0	1400	„
D.	240^0-250^0	3500	„
E.	250^0-260^0	1100	grün gelb
F.	260^0-270^0	1200	„
G.	270^0-280^0	300	„

Graphisch dargestellt ergeben diese Zahlen folgende Destillationskurve:



Den Teil, der über 280° überging, zog ich nicht mehr in den Kreis meiner weiteren Untersuchungen. Fraktionen A und B waren noch naphtalinhaltig, in allen anderen konnte solches nicht mehr nachgewiesen werden.

Fraktion A. 200°—215° C.

Diese Fraktion stellte eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit dar, welche beim Abkühlen auf 0° C vollständig erstarrte. Da in derselben noch Naphtalin vorhanden war, welches sich aber durch Destillieren nicht entfernen ließ, so versetzte ich zu seiner Abscheidung die warme alkoholische Lösung des Öles mit einer warmen alkoholischen Pikrinsäurelösung, und erwärmte das Gemisch noch einige Zeit auf dem Wasserbade auf ca. 80° C. Nach dem Erkalten schieden sich gelbe Nadeln aus, welche ich absaugte und auf dem Tonteller trocknete. Ihr Schmelzpunkt (149° C) war der des Naphtalinpikrates. Nachdem ich alles Pikrat zur Abscheidung gebracht hatte, befreite ich die Lösung vom Alkohol, und trieb das zurückgebliebene Öl, welches also mit Pikrinsäure keine Verbindung eingegangen war, mit Wasserdampf über, was leicht und glatt vor sich ging. Das Destillat nahm ich in Äther auf und trocknete die Lösung mit Clorcalcium. Nach Verjagung des Äthers und mehrmaligem Überdestillieren erhielt ich ein farbloses Öl, das zwischen 210°—212° C überging und einen intensiven, stechenden Geruch besaß. Bei —10° C erstarrte es zu farblosen Nadeln.

Die stark gekühlte Lösung in Chloroform gab mit Brom das Dibromid des Naphtalinhydrürs vom S. P. 74° C. Das Öl war also identisch mit dem von Berthelot[1]) im Steinkohlenteere nach gewiesenen Naphtalindihydrür.

[1]) Ber. 20. S. 1705.

Fraktion B. (215°—230° C.)

Die Fraktion hatte eine schwache gelbe Farbe, und erstarrte schon einige Grad unter 0 zu einem farblosen Krystallbrei. Eine wiederholt vorgenommene fraktionierte Destillation bestätigte die Vermutung, daß es sich um ein Gemenge von hauptsächlich Naphtalin mit den bei den isomeren Monomethylnaphtalinen handelte, denn der von 215°—225° C übergehende Teil reicherte sich stark an, während sich der Rest mit Fraktion C vereinigen ließ.

Fraktion C. (230°—240°) C.

Aus dieser Fraktion schied ich durch fortgesetztes Fraktionieren, verbunden mit Ausfrieren bei 2° C die letzten Anteile Naphtalin aus und gab sie dann zur Fraktion D. Ich hatte bei diesem Verfahren zwar Verluste an β-Methylnaphtalin, konnte aber nur auf diese Weise reines Ausgangsmaterial für die Darstellung der Monomethylnaphtaline gewinnen.

Fraktion D. (240°—250° C.)

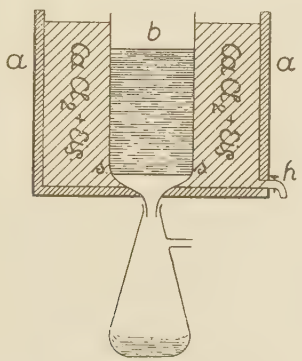
Durch die Anreicherungen der Fraktion C verschob sich der Siedepunkt auf 235° - 250° C. Aus dem Gemenge destillierte ich mir den von 238°—244° C übergehenden Teil heraus, um denselben zur Trennung der bei den isomeren Monomethylnaphtaline zu verwenden. Derselbe war von gelber Farbe mit bläulicher Fluoreszens und starkem Lichtbrechungsvermögen. Beim Stehen an der Luft färbte sich das Öl dunkelbraun; schon bei 2° C schieden sich feste Produkte aus, bei — 23° C erstarrte das Ganze.

Trennnng der isomeren Monomethyl= naphtaline.

Die Trennung führte ich in ähnliche Weise wie G. Wendt[1]) aus. Erwähnen möchte ich, daß es ausgeschlossen ist, die Trennung der beiden Isomeren aus kleinen Mengen des Ausgangsmateriales vorzunehmen. So gelang es mir, in solchen Fällen wohl reines β-Produkt zu erhalten, aber niemals das reine α-Methylnaphtalin darzustellen.

Die Isolierung der beiden Kohlenwasserstoffe muß durch fraktioniertes Ausfrieren vorgenommen werden, da die Sulfurierung infolge der gleichen Eigenschaften der Sulfosäuren und Salze nicht in Betracht kommt. Die Trennung, welche in der verschiedenen Löslichkeit der Pikrate in Alkohohl beruht, wie sie Wichelhaus[2]) angibt, dürfte kaum zu reinen Produkten führen.

Der Apparat, den ich zum Ausgefrieren und später auch bei der Herstellung der Dimethylnaphtaline verwendete, hatte folgendes Aussehen:



[1]) J. f. pr. Ch. 46. S. 317.
[2]) Ber. 24, S. 263.

a ist ein kreisrunder Behälter aus Zinkblech, der in seiner Mitte zur Aufnahme eines ebenfalls aus dünnem Zinkbleche bestehenden Zylinders b durchbrochen ist. Letzterer hat auf dem Boden eine Siebplatte mit Leinwandfilter (s). Seitlich unten ist ein Hahn (h) angebracht, um die verbrauchte Kältemischung ablassen zu können.

Ich brachte das Gemenge der beiden isomeren Methylnaphtaline, nachdem ich es zuvor durch flüssige Luft in festen Zustand übergeführt hatte, in den Zylinder b, der von einer Kältemischung (Chlorcalcium und Eis) umgeben war. Letztere hatte eine Temperatur von -30^0 C. Das Ganze wurde im Freien bei ca. -10^0 C sich selbst überlassen. Sobald der niedrigste Schmelzpunkt erreicht war, tropfte das Öl (α-Methylnaphtalin) durch das Leinwandfilter ab, und wurde in einer Saugflasche, die an dem Apparate befestigt war, aufgefangen. Dieses fraktionierte Ausfrieren wiederholte ich viermal; den weißen festen Rückstand preßte ich mit einer abgekühlten Eisenplatte unter kräftigem Saugen ab, um die letzten Teile von anhaftendem flüssigem Kohlenwasserstoff zu entfernen.

Diese Anteile, welche wohl aus gleichen Teilen festen und flüssigen Methylnaphtalins bestehend, angesehen werden dürften, verwandte ich nicht weiter zur Trennung.

Von den 1100 g Ausgangsmaterial erhielt ich 650 g Öl und 280 g festes Produkt.

Wendt gibt das Verhältnis der festen zu den flüssigen Bestandteilen wie 2:5, Schulze dagegen wie 3:2 an, wobei ersterer ein Material verarbeitete, das nur aus dem Gemenge der Isomeren bestand, während letzterer die Isolierung der Methylnaphtaline aus einem Kreosotöle, das zwischen 200^0 und 300^0 überging, vornahm. Indessen sind beide Angaben illusorisch, da mit der Herstellung des Gemenges derartige

Verluste, sowohl an flüssigem als an festem Teile verbunden sind, daß von einer prozentualen Berechnung keine Rede sein kann. Das β-Methylnaphtalin zieht sich, wie ich im weiteren Verlaufe der Arbeit noch nachweisen werde, bis in die Fraktionen der Dimethylnaphtaline, und kann nicht durch Destillieren, sondern nur durch Ausfrieren entfernt werden.

α-Methylnaphtalin.

Fittig[1]) war der Erste, welcher über die Synthese von Homologen des Naphtalins eine Veröffentlichung macht. Er sagt darin: „Unsere Erwartungen hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser neuen Kohlenwasserstoffe sind nicht in Erfüllung gegangen. Wir hofften Körper zu erhalten, welche große Ähnlichkeit mit dem Naphtalin zeigen, und ebenso wie dieses Abkömmlinge liefern würde, die durch Krystallisationsfähigkeit und sonstige Eigenschaften so scharf charakterisiert seien, daß eine exakte Untersuchung selbst mit kleinen Mengen ausführbar sei. Die Homologen des Naphtalins zeigen indessen nicht dieses sehr angenehme und das Studium so sehr erleichternde Verhalten, wodurch die Benzolwasserstoffe so ausgezeichnet sind, und unsere Untersuchung mußte bisher eine sehr unvollkommene sein.“ Fittig behandelte zur synthetischen Darstellung von α-Methylnaphtalin α-Monobromnaphtalin mit Jodmethyl und Natrium. Regeneriertes Naphtalin und andere bei der Reaktion entstandene Körper entfernte er durch wiederholte fraktionierte Destillation. Daß er aber kein reines α-Methylnaphtalin in Händen hatte, geht aus dem gefundenen

[1]) Ann. 155. S. 112.

Siedepunkte (230°—232° C) und ferner daraus hervor, daß es ihm nicht gelang, durch Einwirkung von Salpetersäure, Brom und verschiedenen Oxydationsmitteln, zur Analyse geeignete Körper darzustellen.

Ciamician[1]) wies in den Destillationsprodukten von Kolophonium mit Zinkstaub α-Methylnaphtalin nach, und stellte die Pikrinsäureverbindung dar.

Boessneck[2]) erhielt beim Glühen von α-Naphtylessigsäure mit Kalk α-Metylnaphtalin.

Reingruber[3]) wies als erster α-Methylnaphtalin im Steinkohlenteere nach. Sein Körper hatte etwas andere Eigenschaften als der nach Fittig synthetisch dargestellte. K. E. Schulze[4]) zeigte aber, daß er weder reines α- noch β-Methylnaphtalin in Händen hatte, sondern ein Gemenge der beiden Isomeren.

K. E. Schulze[5]) isolierte aus dem Steinkohlenteere nur das β-Produkt in reinem Zustande. Sein α-Methylnaphtalin konnte er nur möglichst von festen Produkten befreien. Er gab an, daß im Kreosotöle des Handels, welcher über 200° C destilliert, durchschnittlich 6% Methylnaphtalin enthalten ist. Von Derivaten des α-Produktes stellte er die Pikrinsäureverbindung und das Esobrom-α-Methylnaphtalin nebst Pikrat dar.

G. Wendt[6]) stellte zum ersten male aus dem Gemenge der beiden Isomeren reines α-Methylnaphtalin durch Ausfrieren her, und daraus Monosulfosäuren und deren Bariumsalze.

[1]) Ber. XI. S. 272. XIII. S. 1865.
[2]) Ber. XVI. S. 1547.
[3]) Ann. 206. S. 367.
[4]) Ber. XVII. S. 845.
[5]) Ber. XVII. S. 842 u. 1528.
[6]) Dissertation, Berlin 1891.

Aus vorstehenden literarischen Angaben ergibt sich, daß es nur Wendt gelungen ist, wirklich reines α-Methylnaphtalin aus dem Steinkohlenteere zu isolieren.

Das von mir im rohen Zustande durch Ausfrieren erhaltene α-Methylnaphtalin schüttelte ich wiederholt nach Wendt mit dem gleichen Volumen kalter Schwefelsäure 1:1, wobei sich Öl und Säure dunkelbraun färbten; nach Entfernen der Säure durch Waschen mit Wasser trieb ich das Methylnaphtalin mit Wasserdämpfen über, wobei es sich als leicht flüchtig erwies. Das Destillat schüttelte ich mit Äther aus, trocknete mit Chlorcalcium und destillierte dann das getrocknete Öl über. Nach zweimaliger Rektifikation hatte es folgende

Eigenschaften:

α-Methylnaphtalin ist eine schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmen aromatischem Geruche, die an Luft und Licht unverändert bleibt. Es ist durch starkes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet. Sein Siedepunkt liegt zwischen $240^0 - 242^0$ C (Thermometer im Dampf) bei 734 mm Druck; sein Schmelzpunkt bei $-22{,}5^0$ C. In Wasser ist das Öl nahezu unlöslich, sehr leicht löst es sich dagegen in Äther und Alkohol auf. Mit Pikrinsäure bildet es in alkoholischer Lösung orange gelbe Nadeln, welche den Schmelzpunkt 115^0 C besitzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1974 g Substanz lieferten 0,6712 g Kohlensäure und 0,1302 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{10}$:		Gefunden:
C	$92{,}96^0/_0$	$92{,}73^0/_0$
H	$7{,}04^0/_0$	$7{,}33^0/_0$

Um den Beweis bringen zu können, daß mein α-Methylnaphtalin frei vom festen β-Produkt sei, führte ich folgenden Versuch aus:

Das Öl, das sich in einer mit einem Thermometer versehenen Glasröhre befand, wurde in eine Kältemischung von — 30° C gebracht. Erst bei — 24° C wurde das Ganze fest; bei —22,5° C fing das erstarrte Öl an zu schmelzen und ging beim Herausnehmen aus der Kältemischung rasch wieder in den flüssigen Zustand über, ohne Festes zu hinterlassen.

Wurden nun diesem Öle einige Krystalle des β-Methylnaphtalins beigegeben, und es dann in die Kältemischung gebracht, so war der größte Teil schon bei — 10° C fest, während der Übergang in den flüchtigen Zustand sehr langsam erfolgte und alle festen Produkte erst bei +5° C verschwanden.

Zum weiteren Beweis, daß mein erhaltenes Produkt rein sei, verglich ich es mit auf synthetischem Wege nach Fittig dargestellten α-Methylnaphtalin.

Synthetische Darstellung des α-Methylnaphtalins.

Ich ließ in mehreren Portionen auf 500 g α-Bromnaphtalin die entsprechenden Mengen Jodmethyl und metallisches Natrium bei Gegenwart von wasserfreiem Äther einwirken. Es trat immer erst nach einigen Tagen eine Reaktion, allerdings dann eine sehr heftige, ein. Als Hauptprodukt bei der Destillation erhielt ich regeneriertes Naphtalin, selbst wenn ich dieselbe im Vakuum vornahm. Nach wiederholtem fraktionierten Destillieren erhielt ich reines α-Methylnaphtalin vom S. P. 240° 243° C, das genau dieselben Eigenschaften besaß, wie das aus dem Teeröle dargestellte. Die Ausbeute war sehr gering. Von den 500 g α-Bromnaphtalin erhielt ich 37 g reines α-Methylnaphtalin.

Statt des Bromnaphtalins wandte ich auch α-Chlornaphtalin an, um günstigere Ausbeuten zu erzielen. Letzteres stellte ich aus α-Naphtylamin dar, das ich in das Naphtyldiazochlorid überführte. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstand das α-Chlornaphtalin. Die Fittig'sche Synthese verlief hier noch träger als wie bei Anwendung von α-Bromnaphtalin, die Ausbeute an α-Methylnaphtalin war noch ungünstiger.

Derivate des α-Methylnaphtalins.

1. Sulfosäuren.

Die Sulfurierung, welche schon in erschöpfender Weise von Wendt ausgeführt wurde, erfolgte derart, daß konz. Schwefelsäure (mit ca. 6% Anhydridgehalt) unter Kühlung mit Wasser, tropfenweise bei kräftigem Umschütteln mit dem Kohlenwasserstoffe versetzt wurde. Die entstandene dunkelbraune Masse goß ich in kaltes Wasser, erhitzte die Lösung zum Sieden und sättigte sie mit Bleikarbonat ab. Ich erhielt zwei verschiedene Bleisalze, welche ich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser ohne Schwierigkeiten von einander trennen konnte. Die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigten Bleisalze zersetzte ich durch Schwefelwasserstoff, um die freien Sulfosäuren zu erhalten. Letztere waren braune, zerfließliche Körper, welche nur unter dem Mikroskope eine bestimmte Struktur erkennen ließen.

Auf die Darstellung der Barium- und Alkalisalze ließ ich mich nicht ein, da dieselben schon eingehend untersucht wurden, und ich mir zur eigentlichen Aufgabe die Gewinnung der Naphtole aus den Sulfosäuren gemacht hatte.

2. α-Methylnaphtole.

Bei der Naphtolschmelze entstanden aus beiden Sulfosäuren schwarze, harzige Massen, welche nicht in einen

zur Analyse geeigneten Zustand übergeführt werden konnten. Ich mußte mich mit dem Nachweise der gebildeten Naphtole durch verschiedene Azofarbstoffreaktionen begnügen.

Es gelang mir nicht, günstige Resultate zu erzielen, selbst, wenn ich alle nur denkbar möglichen Methoden anwandte: so führte ich die Schmelze bei verschiedenen Temperaturen aus, ich wendete ein Gemisch von Ätznatron und Ätzkali an, endlich erhitzte ich die Sulfosäuren unter Druck mit konzentrierten Laugen.

3. Mononitro-α-Methylnaphtalin.

Scherber nitrierte zuerst α-Methylnaphtalin. Da es aber sehr zweifelhaft ist, ob er reines Produkt in Händen hatte, so führte ich die Nitrierung nach seinen Angaben mit dem reinen Kohlenwasserstoffe aus.

20 g α-Methylnaphtalin wurden in 30 g Eisessig gelöst und tropfenweise unter kräftigem Schütteln mit Salpetersäure 1,48 versetzt. Da die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung verlief, so mußte mit Wasser gekühlt werden. Nach beendetem Zusatze der Säure wurde das Gemisch noch 1 Stunde auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt. Das dunkelbraune Nitroprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen, zur Befreiung der Säure mit Wasser gewaschen, und zur weiteren Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben. Hiebei ging es, trotzdem derselbe überhitzt, und der Kolben auf 180° erwärmt war, nur außerordentlich schwer über.

Das in Äther aufgenommene Nitromethylnaphtalin wurde mit Chlorcalcium getrocknet, und dann der Destillation im Vakuum unterworfen.

Eigenschaften: Mononitro-α-Methylnaphtalin ist ein gelbes Öl, das im Vakuum bei 23 mm Druck bei 191° C unzersetzt überdestilliert. Bei —25° wird es dickflüssig, ohne feste Produkte auszuscheiden.

0,1693 g Substanz lieferten 11,6 ccm N bei 14° C und 724 mm Barometerstand, entsprechend 7,62% N.

Berechnet für $C_{10}H_6 CH_3 . NO_2$: 7.48% N

4. α-Methylnaphtylamin.

Ich versetzte ein Gemenge, bestehend aus 1 Teil Mononitro-α-Methylnaphtalin und 1 Teil Eisenfeilspänen allmählich unter kräftigem Umschütteln und Abkühlen des sich stark erwärmenden Reaktionsgemisches mit 5 Tl. konz. Salzsäure. Nach beendetem Zusatze der letzteren erwärmte ich noch längere Zeit auf dem Wasserbade. Hierauf wurde die Lösung zur Abscheidung des Amins mit überschüssiger Natronlauge versetzt und die freie Base mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei sich dieselbe als noch schwerer flüchtig wie das Nitroprodukt erwies. Das Destillat wurde nach dem Aussalzen durch Kochsalz in Äther aufgenommen und mit Ätzkali getrocknet.

Die Reduktion des Nitrokörpers nach den im Laboratorium üblichen Methoden, mit metallischem Zinn bzw. Zinnchlorür und konz. Salzsäure, führte zu wenig günstigen Resultaten, da der größte Teil der gebildeten Base ein schwer lösliches Zinndoppelsalz bildet, und daher bei der Destillation mit Wasserdampf nur sehr geringe Anteile des freien Amins übergehen können. Dagegen erzielte ich bei Anwendung von Eisenfeilspänen und konz. Salzsäure Ausbeuten bis zu 90%.

α-Methylnaphtylamin ist ein gelbes, unangenehm riechendes Öl, das beim Stehen an der Luft eine dunkelrote Farbe annimmt. Bei der Destillation im Kohlensäurestrom geht zwischen 275°—277° ein geringer Teil als hellgelbes Öl über, während die Hauptmenge eine Zersetzung erleidet.

Salze des α-Methylnaphtylamins.

a) Salzsaures Salz.

Beim Versetzen der freien Base mit konz. Salzsäure fällt sofort das Salz aus, das in überschüssiger Säure sehr schwer löslich ist.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielt ich es in farblosen Nadeln, welche sich nach längerem Liegen an der Luft grau färbten.

b) Schwefelsaures Salz.

Beim Behandeln von α-Methylnaphtylamin mit konz. Schwefelsäure (1:1) bilden sich farblose Krystalle, welche den S. P. 145° besitzen.

0,1984 g Substanz gaben 0,1804 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
37,65% SO_4.	37,40% SO_4.

c) Acetylverbindung.

1 g α-Methylnaphtylamin wurde mit der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf 180° erwärmt. Das Reaktionsgemisch bildete, in kaltes Wasser gegossen, ein gelbes Öl, das in der Kälte und beim Reiben mit dem Glasstabe zu einem krystallinischen Brei erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin erhielt ich farblose Blättchen vom S. P. 88°—89° C.

d) Benzoylverbindung.

Ich versetzte 1 Teil α-Methylnaphtylamin mit 2 Teilen Benzoylchlorid unter kräftigem Umschütteln, machte die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch und filtrierte den entstandenen braunen, flockigen Niederschlag ab. Aus Alkohol krystallisierte die Benzoylverbindung in farblosen Blättchen, welche den S. P. 175° hatten.

5. α-Methylnaphtylaminsulfosäure.

Als Ausgangsprodukt zur Herstellung dieser Verbindung diente mir das α-Mononitromethylnaphtalin. Dasselbe führte ich zunächst in die Nitrosulfosäure über, um diese dann mit Eisenfeilspänen zur Aminsulfosäure zu reduzieren.

Zu diesem Zwecke wurden 1 Teil Mononitro-α-Methylnaphtalin und 3 Teile konz. Schwefelsäure unter beständigem Umschütteln so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Nitroprodukt in der Säure gelöst war. Das Reaktionsgemisch wurde dann in kaltes Wasser gegossen, und die gebildete Mononitro-α-Methylnaphtalinmonosulfosäure unter Zusatz der berechneten Menge von Eisenfeilspänen zum gelinden Sieden erhitzt. Nach zweistündigem Erhitzen wurde die heiße Lösung mit überschüssigem Kalkbrei versetzt und das gebildete Calciumsalz der α-Methylnaphtylaminsulfosäure vom überschüssigem Kalk, Gips und den Eisenoxydulverbindungen durch Filtrieren getrennt.

Zur Herstellung des Natriumsalzes versetzte ich die Lösung des Calciumsalzes mit einer konz. Sodalösung, filtrierte vom ausgeschiedenen Calciumkarbonat ab und dampfte das Filtrat zur Trockene ein.

Das so erhaltene Natriumsalz der α-Methylnaphtylaminsulfosäure ist ein gelbrotes Pulver, das in Wasser sehr leicht löslich ist.

Darstellung von Azofarbstoffen.

a) Kupplung von diazotierter α-Methylnaphtylaminsulfosäure mit β-Naphtol.

Zur Darstellung der Diazoverbindung der α-Methylnaphtylaminsulfosäure löste ich 5 g des Natriumsalzes derselben und 1,5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser und gab die gut gekühlte Lösung langsam unter Umrühren in die

eiskalte Mischung von 2,5 g konz. Schwefelsäure und 20 g Wasser. Zur entstandenen Diazolösung gab ich allmählich unter Umrühren die Lösung von 2,5 g β-Naphtol in 5 g Natronlauge von 40° Bé. Der zum Teil sich ausscheidende Farbstoff wurde nach Zugabe des gleichen Volumens Wasser durch Erhitzen in Lösung gebracht, filtriert und der Farbstoff im Filtrat durch Kochsalz ausgesalzen.

Der getrocknete Farbstoff bildet ein dunkles, fast schwarzes Pulver, welches sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, zum Unterschiede vom entsprechenden Farbstoffe aus Naphtionsäure + β-Naphtol, dem Echtrot A, welches sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

b) Kupplung von diazotiertem α-Methylnaphtylamin mit G-Salz.

Die Diazotierung des α-Methylnaphtylamins nahm ich in der Weise vor, daß ich die eisgekühlte Lösung von 5 g α-Methylnaphtylamin und 6 g konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in 200 ccm Wasser vorsichtig in die durch Salzsäure angesäuerte, eiskalte Lösung von 2,2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser unter Umrühren gab. Die so entstandene Diazolösung ließ ich langsam in eine Lösung von 10 g G-Salz in 12 g calcinierter Soda fließen, wobei die Farbstoffbildung sehr langsam erfolgte. Nach vollendeter Reaktion wurde der zum Teil ausgeschiedene Farbstoff durch Verdünnen mit Wasser und Erhitzen in Lösung gebracht und hierauf aus der filtrierten Lösung mit Kochsalz ausgesalzen.

Der so gewonnene Farbstoff war ein dunkelrotes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löste.

Zum Unterschiede von den aus Naphtionsäure + β-Naphtol und α-Napthylamin + G-Salz sich bildenden Farbstoffen,

dem Echtrot A und dem Krystallponçeau 6 R, bezeichne ich die aus α-Methylnaphtylaminsulfonsäure + β-Naphtol und α-Methylnaphtylamin + G-Salz hergestellten Farbstoffe als Methylechtrot A und Methylponçeau 6 R.

Bei vergleichenden Ausfärbungen (2% Farbstoff auf Wolle) ergab sich, daß die Methylgruppe der Nüance der Färbung einen merklichen Stich ins Blaue verleiht.

Vergleichende Versuche der Echtheitseigenschaften.

Die vergleichenden Versuche der zwei Farbstoffe mit Echtrot A und Krystallponçeau 6R auf Echtheit wurden inbezug auf Wasserechtheit, Waschechtheit, Säureechtheit, Alkaliechtheit und Lichtechtheit ausgeführt.

1. Die Wasserechtheit wurde durch einstündiges Kochen der Färbungen neben weißer Wolle und 12stündiges Einlegen in kaltes Wasser bestimmt. Als Maßstab diente hiebei das Ausbluten in Weiß.

2. Die Waschechtheit wurde durch $^1/_4$stündiges Behandeln der Färbungen bei 60° und bei 100° C mit alkalischer Seifenlösung (2 g Seife und 0,5 g Soda) im Liter geprüft.

3. Die Säure- und Alkaliechtheit wurde durch Eintauchen in 10% Schwefelsäure bzw. Sodalösung, Ausdrücken, Trocknen und Beobachtung der eingetretenen Nüancenveränderung bestimmt.

4. Zur Prüfung auf Lichtechtheit wurden die Färbungen dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt und die Veränderungen in der Nüance nach 3, 7, 14 und 30 Tagen festgestellt.

Bei diesen Versuchen ergab sich, daß die vier miteinander verglichenen Farbstoffe den gleichen Anforderungen genügen.

β-Monomethylnaphtalin.

Th. Stacewicz[1]) versuchte β-Methylnaphtalin durch Erhitzen von naphtalinsaurem Salz mit essigsaurem Kalk und Ätzkalk darzustellen. Aber der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes (60°) beweist, daß kein reines β-Methylnaphtalin vorlag, da letzteres bei 32° C schmilzt.

Ebenso erfolglos waren verschiedene Versuche, β-Methylnaphtalin synthetisch darzustellen. So hat Jacobson[2]) im Jahre 1882 vergebens versucht, in β-Jodnaphtalin die Methylgruppe an Stelle des Jodes einzuführen. In gleich negativer Weise verliefen die Versuche Brunel's[3]). Dieser schreibt: „Bisher ist es mir nicht gelungen, das β-Methylnaphtalin synthetisch zu erhalten. Ich habe versucht, es nach der Fittig'schen Reaktion aus β-Bromnaphtalin zu gewinnen, ferner habe ich Chlormethyl auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminium einwirken lassen. Das Naphtalin wurde angegriffen, aber es gelang nicht, Methylnaphtalin zu isolieren. Auch als ich das Naphtalin, um die Einwirkung zu mäßigen, in Ligroin löste, erhielt ich kein Methylnaphtalin. Endlich habe ich β-Bromnaphtalin mit Zinkmethyl im zugeschmolzenen Rohre erhitzt und die Temperatur auf 250° gesteigert; das Resultat war gleichfalls negativ".

Erst Léon Roux[4]) gelang es, auf synthetischem Wege β-Methylnaphtalin zu erhalten. Durch Erhitzen von Bromäthylen und Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielt er ein Gemenge der beiden isomeren Monomethylnaphtaline, aus welchem er das β-Produkt isolierte, das in seinen Eigenschaften mit dem von K. E. Schulze aus dem Steinkohlenteere gewonnenen übereinstimmte.

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1869. S. 182.
[2]) Dissertation Berlin 1882.
[3]) Ber. XVII. S. 1779.
[4]) Ber. XXI. S. 1888.

Goldschmidt[1]) und Schmidt[1]) konnten β-Methylnaphtalin, allerdings nur in geringen Mengen, im Stuppfett von Idria nachweisen.

Fittig und Liebmann[2]) fanden in den Destillationsprodukten von Phenylparaconsäure u. Phenylisohomoparaconsäure zwei Methylnaphtole, aus welchem sie durch Destillation über erhitztem Zinkstaub β-Methylnaphtalin darstellten.

K. E. Schulze[3]) stellte aus seinem aus dem Steinkohlenteere gewonnenen β-Produkt β-Methylnaphtylchlorid, Esobrom-β-Methylnaphtalin, die Pikrinsäureverbindung und α-Nitro-β-Methylnaphtalin dar; ferner erhielt er durch Oxydation β-Naphtoesäure und β-Naphtaldehyd.

G. Wendt[4]) erhielr beim Sulfurieren des β-Methylnaphtalins zwei Monosulfosäuren, aus denen er die Barium-Blei- und Alkalisalze darstellte; außerdem bemühte er sich, aus den Sulfosäuren die Naphtole zu gewinnen.

Endlich wies Tammann[5]) β-Methylnaphtalin in ganz bedeutenden Mengen in dem Erdöl von Baku nach.

Reinigung des beim Ausfrieren erhaltenen festen Rückstandes.

Den bei der Trennung durch Ausfrieren der beiden isomeren Methylnaphtaline erhaltenen Rückstand krystallisierte ich aus Alkohol mehrmals um. Das so gereinigte Produkt hatte folgende Eigenschaften:

β-Methylnaphtalin bildet farblose, etwas fettglänzende Blättchen, die bei 32° schmelzen und den Siedepunkt 240° -242° C (Quecksilbersäule im Dampf) bei 735 mm Druck besitzen. Es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es besitzt einen sehr

[1]) Wiener ac. Ber. 1883. S. 26.
[2]) Ber. XX. S. 3182.
[3]) Ber. XVII. S. 842. 1528.
[4]) I. f. pr. Ch. 46. S. 317.
[5]) D. R. P. 95579.

charakteristischen, an Naphtalin erinnernden Geruch, und ist wie dieses leicht flüchtig. Mit Pikrinsäure bildet es orange, gelbe Nadeln von S. P. 115° C.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,1680 g Substanz lieferten 0,5717 g Kohlensäure und 0,1042 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{10}$	Gefunden:
C: 92,96%	92,81%
H: 7,04%	7,22%

Synthetische Darstellung des β-Methylnaphtalins.

Zum Vergleiche mit meinem aus dem Teeröle erhaltenen β-Methylnaphtalin stellte ich mir dasselbe auch auf synthetischem Wege dar. Ich möchte von vornherein bemerken, daß die Darstellung von β-Methylnaphtalin mit viel größeren Schwierigkeiten verbunden ist, als wie die des α-Produktes.

Es gelang mir gleich Jacobson nicht, in β-Jodnaphtalin die Methylgruppe einzuführen. Bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die Lösung von Jodnaphtalin in wasserfreiem Äther entstand in der Hauptsache Naphtalin.

Ich ließ auf den Methyläther des β-Naphtols, welchen ich aus β-Naphtol und Dimethylsulfat darstellte, Zinkstaub einwirken. Es gelang mir aber nicht, β-Methylnaphtalin zu erhalten, selbst wenn ich das Erhitzen in einer Bombenröhre auf 400° vornahm. Ich erhielt bei allen Versuchen unveränderten Methyläther neben Naphtalin.

Versuche, das β-Methylnaphtalin durch gleichzeitige Einwirkung von alkalischer Stannolösung und Dimethylsulfat auf eine alkalische Diazonaphtalinlösung zu erhalten, scheiterten wegen der vollkommenen Zersetzung der letzteren.

Reines β-Methylnaphtalin konnte ich dagegen gewinnen, als ich nach den Angaben von Léon Roux 1 Teil Brom-

äthylen und 2 Teile Naphtalin in einem Rundkolben auf ca. 90° C erhitzte, und die geschmolzene Masse allmählich mit Aluminiumchlorid versetzte, wobei starke Entwicklung von Bromwasserstoff auftrat. Nachdem alles Aluminiumchlorid zugegeben war und die heftige Reaktion nachgelassen hatte, wurde noch einige Zeit schwach erwärmt. Die entstandene, teerähnliche Masse wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und nach Entfernen desselben der fraktionierten Destillation unterworfen. Hiebei erhielt ich neben unverändertem Naphtalin eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche zwischen 237°—242° überging und beim Abkühlen auf —18° zum größten Teile erstarrte. Durch Abpressen mit einer abgekühlten Blatte entfernte ich das am festen Körper anhaftende Öl. Letzterer zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 32° und bildete mit Pikrinsäure orange gelbe Nadeln vom S. P. 115°. Das auf diese Weise dargestellte β-Methylnaphtalin war also mit dem aus dem Teeröle gewonnenen identisch.

Derivate des β-Monomethylnaphtalins.

1. Sulfosäuren.

Dieselben wurden genau so wie beim α-Methylnaphtalin dargestellt und hatten ähnliche Eigenschaften. Auch hier gelang es mir nicht, durch Schmelzen mit Akali zur weiteren Untersuchung geeignete Naphtole darzustellen. Die erhaltenen schwarzen Massen konnte ich trotz vieler und mühsamer Versuche nicht in einen zur Analyse notwendigen, reinen Zustand überführen.

2. Mononitro-β-Methylnaphtalin.

Die Darstellung des Nitrokörpers versuchte ich zuerst nach der von K. E. Schulze[1]) angegebenen Methode,

[1]) Ber. XVII. S. 842.

nach welcher der Kohlenwasserstoff direkt mit Salpetersäure unter Zufügen von konz. Schwefelsäure nitriert wird. Da aber nach diesem Verfahren die Masse ziemlich verharzt und auch ein Dinitroprodukt in nicht geringen Mengen entsteht, so führte ich die Nitrierung in eisessigsaurer Lösung mit Salpetersäure 1.4 wie beim α-Methylnaphtalin aus. Ich erhielt hiebei ein rotbraunes Öl, welches in der Kälte zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich gelbe Nadeln vom S. P. 81°. Ein Dinitriprodukt entstand nach dieser Methode überhaupt nicht.

0,1947 g angewandte Substanz lieferten 13,6 ccm N bei 17° C und 730 mm Barometerstand, entsprechend 7,74° $_0$ N.

Berechnet für $C_{10}H_6.CH_3.NO_2$: 7,48% N.

3. β-Methylnaphtylamin.

Die Reduktion führte ich in analoger Weise wie beim Mononitro-α-Methylnaphtalin mit Eisenspänen und konz. Salzsäure aus. Das gebildete salzsaure Salz wurde zur Abscheidung des Amins mit überschüßiger Natronlauge versetzt. Beim Übertreiben mit Wasserdämpfen erwies sich die Base als sehr schwer flüchtig. Ich erhielt es zuletzt als gelbrotes Öl mit folgenden Eigenschaften:

β-Methylnaphtylamin ist ein gelbrotes Öl von äußerst unangenehmen Geruche, das sich beim Stehen an der Luft rasch dunkel färbt. Beim Destillieren im Vakuum, sowohl als auch im Kohlensäurestrome zersetzt es sich. Es scheidet beim Abkühlen nichts Festes aus. Die Base ist viel unbeständiger als das entsprechende α-Produkt.

Mit Säuren bildet es unter intensiver Blaufärbung Salze. Durch Chromsäure und Ferrichlorid wird es analog dem α-Naphtylamin oxydiert. Diese Reaktionen lassen vermuten, daß sich die Amidogruppe in α-Stellung befindet.

Salze des β-Methylnaphtylamins.

a) Salzsaures Salz:

Dieses bildet schöne, farblose Blättchen, welche in Wasser und Salzsäure leichter löslich sind als das entsprechende α-Salz.

b) Schwefelsaures Salz:

Nahezu farblose Krystalle, welche sich ebenso wie das salzsaure Salz rasch violett färben.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2210 g Substanz lieferten 0,2017 g $BaSO_4$.

Berechnet an SO_4;	Gefunden:
37,65%	37,35%.

c) Benzoylverbindung.

1 Teil β-Methylnaphtylamin wurde mit 2 Teilen Benzoylchlorid kräftig geschüttelt und dann mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Es schied sich schon in der Kälte die gebildete Benzoylverbindung in Form eines flockigen Niederschlages ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, glänzende Blättchen vom S. P. 179° darstellte.

4. β-Methylnaphtionsäure.

Diese Verbindung stellte ich wie die α-Methylnaphtionsäure aus dem Mononitro-β-Methylnaphtalin durch Lösen in dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure und Reduktion des entstandenen Reaktionsgemisches mit Eisenspänen; nach dem Alkalischmachen filtrierte ich vom überschüssigem Eisen und gebildeten Ferrohydroxyd ab. Beim Ansäuern des Filtrates mit konz. Salzsäure schied sich die β-Methylnaphtionsäure in braunen Flocken ab.

Das Natriumsalz ist ein gelbes Pulver, das sich in Wasser leicht auflöst.

Darstellung von Azofarbstoffen.

Bei der Kupplung von diazotierter β-Methylnaphylaminsulfosäure mit β-Naphtol bildete sich in derselben Weise wie beim α-Methylnaphtalin ein roter Farbstoff, der auch die gleichen Eigenschaften zeigte.

Ebenso erhielt ich beim Kuppeln von diazotiertem β-Methylnaphtylamin mit G-Salz ein dunkelgraues Pulver, das ähnliche Ausfärbungsversuche ergab, wie der entsprechende aus α-Methylnaphtalin dargestellte Farbstoff.

Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Mononitro-Methylnaphtaline.

Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und konz. Schwefelsäure (1.2) trat eine stürmische Reaktion ein, sodaß mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Nach kurzer Zeit bildeten sich an den Wandungen des Gefäßes goldgelbe Kryställchen. Das Oxydationsprodukt nahm ich in Äther auf. Nach Verdunsten desselben blieb eine hellgelbe zerfließliche Masse zurück, aus der sich weder in der Kälte noch nach längerem Stehen keine Krystalle abschieden. Ähnliche zerfließliche und zur Charakterisierung ungeeignete Körper bildeten die dargestellten Barium-Kupfer- und Bleisalze.

Dieselben negativen Resultate erhielt ich auch, als ich die Oxydation mit Chromsäure und Eisessig, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und direkt mit verd. Salpetersäure ausführte.

II. Verarbeitung des Teeröles auf Dimethylnaphtaline.

Die Kenntnisse, welche man heute von diesen Körpern hat, sind nur sehr geringe. Es ist dies aber leicht erklärlich, wenn man die chemischen und physikalischen Eigenschaften derselben in Betracht zieht, welche ein eingehendes Studium außerordentlich erschweren. Sie sind zwar noch reaktionsfähiger als die Monomethylnaphtaline, ihre Derivate lassen aber die zu einem scharfen Charakterisieren notwendige Krystallisationsfähigkeit fast ganz vermissen.

Mono stellte zuerst α (1.4.)-Dimethylnaphtalin synthetisch dar durch Einwirkung von Methyljodür auf das Glaser'sche Bibromnaphtalin; von Derivaten gewann er die Pikrinsäureverbindung vom S. P. 139°, Bromprodukte und eine Monosulfosäure nebst Kaliumsalz.

S. Cannizzaro und J. Carnelutti[1]) erhielten beim Schmelzen der santonigen und isosantonigen Säure mit Barythydrat ein Dimethylnaphtol, welches beim Destillieren im Wasserstoffstrome über Zinkstaub ein Dimethylnaphtalin gab (S. P. 262°—264°), das dieselben Eigenschaften besaß wie das von Mono synthetisch dargestellte α-Dimethylnaphtalin.

Über β-Dimethylnaphtalin[2]) findet sich in der Literatur nur eine größere Arbeit von Emmert und Reingruber vor. Sie untersuchten den von 250°—270° übergehenden Teil des Steinkohlenteeres und fanden, daß die Fraktionen

252°—254°
260°—262°
264°—266°
267°—269°

[1]) Ber. XIII. S. 1516.
[2]) Ann. 211. S. 365.

bei der Elementaranalyse Prozentzahlen ergaben, die sämtlich den von der Formel des Dimethylnaphtalins geforderten Werten entsprechen.

Reingruber kommt zu dem Schlusse, daß in den untersuchten Ölen nicht ein einziges Dimethylnaphtalin, sondern wahrscheinlich mehrere Isomere vorhanden seien, deren Siedepunkte gewisse, wenn auch nicht beträchtliche Abweichungen aufweisen, infolge welche eine Trennung ebensowenig ausführbar sei, wie diejenige der Xylole, oder viel mehr noch weniger, da die Zahl der nach der jetzt angenommenen Formel möglichen isomeren Dimethylnaphtaline eine weit bedeutendere ist (10), als diejenige der Dimethylbenzole.

Von Derivaten stellte Reingruber ein Bromprodukt dar, das er aber aus der entstandenen zähen, dunklen Masse weder auf mechanischem Wege noch durch Anwendung von Lösungsmitteln isolieren konnte. Durch Einwirkung von rauch. Schwefelsäure auf Fraktion 264^0-266^0 erhielt er eine Monosulfosäure neben einer Disulfosäure, welche er durch die Baryumsalze charakterisierte. Außer Fraktion 264^0-266^0 unterzog er den Teil 250^0-270^0 nicht weiter der Untersuchung.

Kunst[1]) versuchte die Konstitution des β-Dimethylnaphtalins aufzuklären; er erhielt durch Oxydation mit Kaliumpermangnat in saurer Lösung Hemimellithsäure, und folgerte daraus, daß β-Dimethylnaphtalin wahrscheinlich 1.5-Dimethylnaphtalin sei.

[1]) Dissertation, München 1906.

Verarbeitung der Fraktion 250° – 280° auf Dimethylnaphtaline.

Diese Fraktion, welche eine dunkelbraune Farbe besaß, wurde, in eine Kältemischung gebracht, schon bei $-10°$ C zum allergrößten Teile fest. Ich befreite dieselben von den festen Bestandteilen durch 8-maliges Ausfrieren in dem bei der Trennung der beiden isomeren Monomethylnaphtaline benützten Gefrierapparate und erhielt zuletzt ein gelbbraunes Öl und eine im Zylinder zurückbleibende, weiße, feste Masse, welche bei Zimmertemperatur eine weiche, butterartige Konsistenz annahm.

Durch fraktioniertes Schmelzen konnte ich eine rohe Trennung des Gemenges erzielen, indem ich einen durch das Leinwandfilter gehenden dickflüssigen, und einen zurückbleibenden ziemlich festen Teil erhielt. Zur Identifizierung unterwarf ich beide Körper einer wiederholten Destillation. Zuletzt ging zwischen $240°-242°$ C ein farbloses Öl über, das bei 0° C schon vollständig erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich fettglänzende Blättchen vom S. P. $32°$; es war also β-Monomethylnaphtalin.

Den festen Rückstand konnte ich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als Acenaphten identifizieren, da die erhaltenen farblosen Nadeln den S. P. 95° und die Pikrinsäureverbindung den S. P. 162° zeigten.

Die Fraktion $250°-280°$, welche 3870 g wog, gab nach dem Ausfrieren 510 g Acenaphten, 110 g β-Monomethylnaphtalin und 3000 g Öl. Letzteres ging nunmehr von $250°-270°$ über. Um zu beweisen, daß das Öl keine festen Teile mehr enthält, brachte ich dasselbe in eine Kältemischung von $-22°$ C; es schied sich dabei nichts Festes aus, die Flüssigkeit wurde nicht einmal dickflüssig.

Ich zerlegte nun die Fraktion $250°-270°$ in folgende Partien vom konstantem Siedepunkte (Quecksilbersäule im Dampf):

1. $250^0 - 255^0$
2. $256^0 - 260^0$
3. $261^0 - 265^0$
4. $266^0 - 270^0$

Diese vier Fraktionen stellten schwach gelb gefärbte Öle von spezifischem, aromatischem Geruche dar, welche nach längerem Stehen an der Luft eine braune Färbung annahmen. Es scheinen dieselben Verunreinigungen die Ursache der leichten Veränderungen an Licht und Luft zu sein, wie beim α-Monomethylnaphtalin. Reingruber will diese, welche er für sauerstoffhaltige Substanzen hielt, dadurch entfernt haben, daß er die Öle in zugeschmolzenem Rohre mit metallischem Natrium erhitzte. Ich habe dieses Verfahren ebenfalls angewandt, konnte aber eine wesentliche Änderung an den Ölen dabei nicht beobachten; sie färbten sich schon nach kurzer Zeit wieder dunkler. Dagegen gelang es mir, beim Schütteln der Fraktionen mit konz. Schwefelsäure (1 : 1), wobei sich letztere scharlachrot färbte, die anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen. Die Öle besitzen jetzt noch dasselbe Aussehen und die gleichen physikalischen Eigenschaften, wie vor mehreren Monaten.

Beim Absättigen der gefärbten Schwefelsäure mit Baryumkarbonat erhielt ich ein in Wasser sehr leicht lösliches, in Form von Blättchen krystallisierendes Salz, das rötlich gefärbt war. Da ich es nur in ganz geringen Mengen erhielt, so sah ich von einer näheren Untersuchung ab.

Zur weiteren Reinigung trieb ich die Fraktionen, nachdem ich sie durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit hatte, mit Wasserdampf über, nahm die Destillate in Äther auf und trocknete die ätherische Lösung mit Chlorcalcium.

Nach zweimaliger Rektifikation gingen die 4 Fraktionen, welche zusammen ein Gewicht von ca. 3000 g hatten, wie folgt, über:

Nr.	Siedepunkt bei 728 mm Quecksilbersäule i. Dampf	Mengen in gr	%	Farbe
1	250°—255°	280	9	nahezu farblos mit blauer Fluoreszenz
2	256°—260°	920	31	schwach gelb
3	261°—265°	1150	38	
4	266°—270°	450	15	

Fraktion Nr. 1 ist auffallend klein, während der an Dimethylnaphtalin besonders reiche Teil 261°—265° über ein Drittel der Gesamtfraktion 250°—270° beträgt; sie unterschied sich auch im Aussehen wesentlich von den 3 anderen Fraktionen, dadurch, daß sie nicht wie diese schwach gelb gefärbt war, sondern nahezu farblos bei schwach blauer Fluoreszenz. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1452 g Substanz lieferten 0,4906 g Kohlensäure und 0,1017 Wasser, entsprechend 92,15% C und 7,79% H.

Die Formel des Dimethylnaphtalins ($C_{12}H_{12}$) verlangt 92,31% C und 7,69% H, die des α-Äthylnaphtalins, da es mit ersterem isomer ist, dieselben Prozentzahlen.

Das durch Versetzen der warmen alkoholischen Lösung der Fraktion mit warmer, alkoholischer Pikrinsäurelösung erhaltene Pikrat zeigte keine einheitliche Struktur, sondern bestand aus filzigen Klümpchen, welche mit deutlichen rotgelben Prismen durchgesetzt waren und den S. P. 110°—115° zeigten. Da der Schmelzpunkt des β-Dimethylnaphtalinpikrates bei 118°, der des α-Äthylnaphtalinpikrates bei 96° liegt, so vermute ich, daß die Fraktion 250°—255° aus einem Gemenge von vorwiegend Dimethylnaphtalin mit

α-Äthylnaphtalin besteht, zumal sie eine wesentlich andere Farbe besitzt wie die übrigen Dimethylnaphtalin enthaltenden Fraktionen. Eine Isolierung des α-Äthylnaphtalins wäre bei der geringen zur Verfügung gestandenen Menge aussichtslos gewesen und dürfte wohl nur durch Sulfuration und Trennung der Sulfosäuren von Erfolg sein.

Fraktionen Nr. 2, 3 und 4.

Mit diesen 3 Fraktionen führte ich die Elementaranalyse aus, welche folgende Zahlen ergab:

Fraktion 256^0-260^0:

0,1890 g Substanz lieferten 0,6395 g Kohlensäure
0,1351 g Wasser.

Fraktion 261^0-265^0:

0,2132 g Substanz gaben 0,7198 g Kohlensäure
0,1498 g Wasser.

Fraktion 266^0-270^0:

0,1917 g Substanz gaben 0,6496 g Kohlensäure
0,1361 g Wasser.

Es resultieren daraus folgende Prozentzahlen:

256^0-260^0 . . . . . 92,27% C und 7,94% H
261^0-265^0 . . . . . 92,07% C „ 7,81% H
266^0-270^0 . . . . . 92,43% C „ 7,89% H

Die Formel des Dimethylnaphtalins verlangt

92,31% C und 7,69% H,

welchen Werten die gefundenen Zahlen entsprechen.

Darstellung der Pikrinsäureverbindungen.

Ich versetzte die warme alkoholische Lösung jeder Fraktion mit der berechnenden Menge einer alkoholischen Pikrinsäurelösung und erwärmte das Reaktionsgemisch einige Zeit auf dem Wasserbade. Es schieden sich nach dem Erkalten orangefarbene Nadeln in mehr oder minder reichem Zustande ab. Nach oftmaligem Umkrystallisieren ergab

Fraktion 256°—260°: Pikrat orangegelbe Prismen vom S. P. 118°.

Fraktion 261°—265°: Pikrat ebenso S. P. 118.

Fraktion 266°—270°:

Diese lieferte das unreinste Produkt. Nach ca. 20-maligem Umkrystallisieren erhielt ich ein Pikrat, das orangefarbige Nadeln vom S. P. 118° darstellte in der Hauptmenge. In geringen Mengen konnte ich durch fraktionierte Krystallisation ein Pikrat von ebenfalls hellgelber Farbe isolieren, das scharf den S. P. 139° zeigte, also den des α- (1.4) Dimethylnaphtalins. Aus den Eigenschaften dieser Pikrinsäureverbindungen geht hervor, daß in den 3 Fraktionen in der Hauptsache β-Dimethylnaphtalin enthalten ist, ferner, daß in ganz geringen Mengen auch α- (1.4) Dimethylnaphtalin vorkommt. Ob die durch das Umkrystallisieren der Rohpikrate entfernten Verunreinigungen weitere isomere Dimethylnaphtaline sind, konnte infolge der unbedeutenden Menge, in der sie in den Fraktionen enthalten waren, nicht festgestellt werden. Reingruber ist der Meinung, daß in dem Steinkohlenteere ein Gemisch von isomeren Dimethylnaphtalinen enthalten ist, allein die Darstellungsweise und die Art der Reinigung seiner Öle, sowie die Eigenschaften der dargestellten Derivate lassen erkennen, daß er nicht annähernd reines β-Dimethylnaphtalin in Händen gehabt hatte.

Untersuchung des Pikrates vom S. P. 139°.

Aus ca. 500 g Pikrat der Fraktion 266°—270° gelang es mir nach langwierigem Umkrystallisieren 35 g reines Produkt in Form von orangefarbigen Nadeln vom S. P. 139° zu isolieren, welche ich zwecks weiterer Untersuchung mit Ammoniak zerlegte und mit Wasserdampf übertrieb. Nach dem Trocknen des Destillates mit Chlorcalcium und zwei-

maligem Destillieren ging das Öl bei 735 mm zwischen 262°—264° und bei 15 mm zwischen 136°—138° als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruche über.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2265 g lieferten 0,7722 g CO_2 und 0,1612 g H_2O entsprechend 92,14% C und 7,91% H.

Die Formel des Dimethylnaphtalins verlangt 92,31% C und 7,69% H.

Leider erhielt ich von dem Kohlenwasserstoffe nur einige Gramm, so daß ich mich zu seiner Identifizierung als α-Dimethylnaphtalin mit der Elementaranalyse und dem Schmelzpunkte seines Pikrates begnügen mußte. Es dürfte trotzdem mit diesen Daten der Beweis erbracht sein, daß (1.4) α-Dimethylnaphtalin, wenn auch in geringen Mengen im Steinkohlenteere enthalten ist.

Auffallend ist es, daß sich das α-Produkt in größeren Partien nur in Fraktion 266° 270° vorfand, während die Fraktionen 256° 265° nur wenig davon enthielten, sodaß eine Isolierung bei Verarbeitung von großen Mengen nur möglich ist.

Verarbeitung der Fraktionen 2 und 3 auf β-Dimethylnaphtalin.

Ich konnte hiezu nur die Pikrate der Fraktionen verwenden. Ich hatte nach diesem Verfahren zwar starke Verluste infolge der zur Reinigung notwendigen, zeitraubenden, oftmaligen fraktionierten Krystallisationen, dafür gelang es mir aber zuletzt, völlig reines β-Dimethylnaphtalin zu gewinnen. Die bei den Umkrystallisationen anfallenden, die Verunreinigung bedingenden Pikrate ermutigten mich nicht zu weiterer Untersuchung, denn dieselben bildeten ein wirres Gemenge von filzigen, kugeligen, und nadelförmigen

Krystallen in Farbentönungen von hellgelb bis dunkelrot, welche in dem weiten Zwischenraume von 115^0—140^0 schmolzen. Daraus folgere ich, daß es sich um ein Gemisch von mehreren Kohlenwasserstoffen, und zwar von vorwiegend β-Dimethylnaphtalin mit geringen Mengen α-Dimethylnaphtalin und sehr wahrscheinlich α-Äthylnaphtalin handelte.

Die gereinigten Pikrate der beiden Fraktionen, sowie das bei der Isolierung des α-Dimethylnaphtalins erhaltene zerlegte ich mit Ammoniak und trieb die freien Öle mit Wasserdämpfen über, wobei sie sich als leicht flüchtig erwiesen. Nach dem Trocknen und wiederholten Fraktionieren stellten die drei Kohlenwasserstoffe schwach gelb gefärbte Öle mit den S. P. 262^0—264^0 bei 720 mm dar; sie waren also β-Dimethylnaphtalin.

β-Dimethylnaphtalin.

Es ist in dünnen Schichten ein farbloses, in dickeren ein schwach gelb gefärbtes Öl von angenehmen, aromatischem, würzigem Geruche und scharfen brennendem Geschmacke, das im Wasser sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol und Äther löslich ist. In eine Kältemischung von -20^0 gebracht, bleibt es noch flüssig. Sein Siedepunkt liegt bei 725 mm Druck zwischen 262^0—264^0 (Quecksilbersäule im Dampf), bei 20 mm geht es von 144^0—146^0 C über. Mit Pikrinsäure bildet es orange gelbe Nadeln vom S. P. 118^0 C.

β-Dimethylnaphtalin ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig, ist brennbar mit stark leuchtender Flamme und besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen.

Derivate des β-Dimethylnaphtalins.

1. Die Sulfurierung.

Ich gab zu einem Molekül rauch. Schwefelsäure (mit 5% Anhydridgehalt) tropfenweise unter starker Kühlung 1 Molekül des Kohlenwasserstoffes und schüttelte nach beendetem Zusatze das Reaktionsgemisch noch einige Zeit kräftig durch. Die Sulfurierung ging sehr leicht vor sich, so daß schon nach kurzer Einwirkung die Hauptmenge des Öles verschwunden war. Das erhaltene schwarzbraune, dickflüssige Gemenge goß ich nach dem Erkalten in Wasser, worin es sich leicht auflöste. Einen Teil der Lösung neutralisierte ich in der Siedehitze mit Bleikarbonat, filtrierte ab und füllte das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfit aus. Nach dem Eindampfen und Trocknen auf dem Wasserbade erhielt ich die freie bzw. freien Sulfosäuren als dunkelbraunen Syrup, der wohl einige Krystallschuppen erkennen ließ, die sich aber selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht vermehrten.

Daß nicht nur eine Monosulfosäure, sondern zwei verschiedene Mono- und eine sehr leicht lösliche Disulfosäure vorlagen, ergaben die Untersuchungen der Bariumsalze.

Die Sulfurierung geht am besten nach der beschriebenen Methode vor sich. Es wurden darnach 80—90% des Kohlenwasserstoffes sulfuriert. Wenig günstige Resultate erzielte ich, wenn ich mehr als ein Molekül Schwefelsäure anwendete, oder wenn ich die Einwirkung unter Erhitzen vor sich gehen ließ. Ich erhielt dann meistens ein Gemenge von vorwiegend Di- und Trisulfosäuren neben geringen Mengen an Monoprodukten, was bei der großen Reaktionsfähigkeit der methylierten Naphtaline leicht erklärlich ist. Selbst bei der unter Kühlung mit Eiswasser ausgeführten

Sulfurierung war es nicht zu vermeiden, daß neben den Monosulfosäuren eine nicht unbeträchtliche Menge einer Disulfosäure gebildet wurde.

Zur Darstellung der Bariumsalze sättigte ich einen weiteren Teil der Lösung der Sulfosäuren in Wasser in der Siedehitze mit Bariumkarbonat und filtrierte vom entstandenen Bariumsulfat und dem überschüssigen Bariumkarbonat ab. Nach dem Erkalten des Filtrates krystallisierte ein farbloses Salz in Schuppen aus, das in Wasser außerordentlich schwer löslich war; beim Eindampfen der Lösung konnte ich ein Barytsalz von ähnlichem Aussehen gewinnen, welches leichter löslich war und endlich erhielt ich beim Eindampfen zur Trockene das zerfließliche Salz einer Disulfosäure.

1. Bariumsalz der β-Dimethylnaphtalinmonosulfosäure I.

Das sich zuerst abscheidende Salz wurde wiederholt in heißem Wasser gelöst, um alle leichter löslichen Bestandteile zu entfernen. Ich erhielt es zuletzt in großen farblosen Schuppen, welche sich beim Liegen an der Luft bald dunkler färbten und im Wasser sehr schwer löslich waren.

Die Analyse des bei 120° C getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,3914 g Substanz lieferten 0,1497 g Bariumsulfat.

Berechnet für $[C_{10}H_5(CH_3)_2SO_3]_2$. Ba: *22,62%* Ba

Gefunden: *22,37%*

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führte ich nicht aus, da ich vom reinen β-Dimethylnaphtalin ausgegangen war.

2. Bariumsalz der β-Dimethylnaphtalinmonosulfosäure II.

Dieses wurde als zweites schwer lösliches Salz nach langwierigem Umkrystallisieren als farbloses Pulver erhalten, das sich ebenfalls rasch an der Luft veränderte. In Wasser ist es viel leichter löslich als das Salz I.

0,4728 g Substanz gaben 0,1807 g Bariumsulfat.

Berechnet für $[C_{10}H_5(CH_3)_2\ SO_3]_2\,Ba$: 22,62% Ba

Gefunden: 22,49% Ba.

3. Bariumsalz der β-Dimethylnaphtalindisulfosäure.

Nachdem ich durch Eindampfen der Mutterlaugen von Salz I und II die letzten Reste der schwer löslichen Barytsalze entfernt hatte, konnte ich noch das Bariumsalz einer Disulfosäure des β-Dimethylnaphtalins in Form eines farblosen, sich rasch braun färbenden Pulvers gewinnen, das in Wasser sehr leicht löslich war.

0,4288 g Substanz lieferten 0,2191 g Bariumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_4(CH_3)_2(SO_3)_2 \cdot Ba$ 30,43% Ba

Gefunden: 30,09% Ba.

Die Blei- und Natriumsalze der beiden Monosulfosäuren haben ähnliche Eigenschaften wie die Bariumsalze; sie sind aber in Wasser viel leichter löslich als letztere.

Monosulfosäuren I und II des β-Dimethylnaphtalins.

Zur Darstellung der freien Sulfosäuren benützte ich die Bleisalze. Monosulfosäure I erhielt ich als einen dunkelbraunen Krystallbrei, in welchem einige Schüppchen beobachtet werden konnten, die sich aber, auch nach langem Stehen, nicht vermehrten. β-Dimethylnaphtalin-Monosulfosäure II konnte ich nur als Syrup erhalten, welcher keine Krystallformen erkennen ließ. Die Säure ist in Wasser außerordentlich leicht löslich.

Durch Erwärmen der beiden Monosulfosäuren mit Phosphorpentachlorid erhielt ich die Sulfochloride als schwarzbraune Massen, die sich mit Ammoniak zu einem ähnlich aussehenden zur Analyse ungeeigneten Sulfamin umsetzten.

Die Naphtolschmelze gab unter Anwendung der verschiedensten Temperatur- und Druckverhältnisse immer schwarze Körper, von deren näheren Untersuchung Abstand genommen wurde.

2. Die Nitrierung.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf β-Dimethylnaphtalin ist eine viel lebhaftere als wie bei den Monomethylnaphtalinen. Führt man die Nitrierung direkt durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff aus, so erhält man hauptsächlich das Dinitroprodukt; am besten erfolgt sie in eisessigsaurer Lösung, wobei aber immer noch der Dinitrokörper entsteht. Die Ausbeuten sind verhältnismäßig gering, da das Mononitro-β-Dimethylnaphtalin die große Neigung hat, rasch zu verharzen.

Die besten Resultate erzielte ich, wenn ich die Nitrierung nach folgender Methode ausführte:

30 g Dimethylnaphtalin löste ich in 50 g Eisessig und gab unter kräftigem Schütteln aus einem Tropftrichter 25 g Salpetersäure (s = 1,40) sehr langsam zu. Der Zusatz der Säure muß vorsichtig und unter starker Kühlung erfolgen, weil sonst die Reaktion explosionsartig verläuft. Nach beendeter Säurezugabe erwärmte ich das braunschwarze Gemisch noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade bei 60°. Nach dem Erkalten goß ich es in kaltes Wasser und entfernte die Säure durch wiederholtes Waschen mit Wasser. Zur weiteren Reinigung trieb ich das Nitroprodukt mit überhitzten Wasserdämpfen über, wobei es ungemein schwer

überging. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium destillierte ich es im Vakuum bei 10 mm Druck; nach zweimaliger Rektifikation erhielt ich das Mononitro-β-Dimethylnaphtalin als rotgelbes dickflüssiges Öl, das zwischen 194—196° bei 10 mm Druck übergeht und bei —15° noch nichts Festes ausscheidet. Es hat große Neigung, beim Stehen an der Luft zu verharzen.

Angewandt: 0,1539 g Substanz, welche bei 16° C und 728 mm Barometerstand ein Stickstoffvolumen von 10 ccm entsprechend 7,22% N. ergaben.

Berechnet für $C_{10}H_5(CH_3)_2NO_2$: 6,94% N.

Neben dem Mononitrokörper erhielt ich in geringen Mengen ein Dinitroprodukt in Form von hellgelben Nadeln, welche in Alkohol sehr schwer löslich waren.

0,1991 g Substanz lieferten bei 18° C und 732 mm Barometerstand ein Stickstoffvolumen von 20,9 ccm, entsprechend 11,61% N.

Berechnet für $C_{10}H_4(CH_3)_2(NO_2)_2$: 11,38% N.

Zahlreiche Oxydationsversuche, die ich zwecks Konstitutionsaufklärung des Mononitrokörpers in analoger Weise wie beim Mononitro-α-Monomethylnaphtalin ausführte, scheiterten an der außerordentlich heftigen Reaktionsfähigkeit dieses Körpers. Die entstandenen Oxydationsprodukte waren gelbbraune, verharzte Massen, welche ich zur näheren Untersuchung nicht verwenden konnte.

3. β-Dimethylnaphtylamin.

Zur Reduktion des Nitrokörpers wurde 1 Tl. Mononitro-β-Dimethylnaphtalin mit 1½ Tl. Eisenspänen gemengt und vorsichtig unter Kühlung mit 1 Tl. konz. Salzsäure versetzt. Nach beendetem Zusatze wurde noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und zur Abscheidung des freien Amins die warme Lösung mit einer Natriumhydroxydlösung

(75 g auf 150 ccm Wasser) bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Zur Reinigung trieb ich die Base mit Wasserdämpfen über, wobei sie sehr schwer als rotgelbes Öl überging. Nach dem Aussalzen mit Chlornatrium schüttelte ich die Destillate mit Äther aus und trocknete die ätherische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd. Nach dem Verjagen des Äthers erhielt ich das β-Dimethylnaphtylamin als dunkelgelbes Öl von unangenehmen Geruche, das sich beim Destillieren im Kohlensäurestrome und im Vakuum zersetzt. Es oxydiert sich an der Luft sehr rasch und nimmt dabei eine braunrote Farbe an. Mit Säuren bildet es farblose Salze, die sich an der Luft bald verändern.

a) Salzsaures Salz.

Dieses bildet farblose Blättchen, welche sich an der Luft violett färben.

b) Schwefelsaures Salz.

Wird durch Kochen der schwefelsauren Aminlösung mit Knochenkohle ebenfalls in farblosen Krystallen erhalten, welche sich bald verändern.

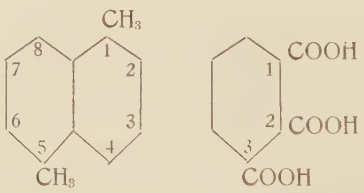
c) Benzoylverbindung.

Dieselbe entsteht beim Versetzen von Dimethylnaphtylamin mit Benzoylchlorid unter kräftigem Umschütteln und nachherigem Alkalischmachen der Lösung, wodurch die Verbindung als brauner Niederschlag ausfällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Salz in Form farbloser Blättchen, die sich grau färben.

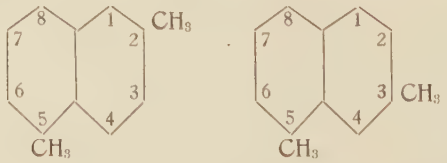
Oxydationsversuche zur Konstitutionsermittlung des β-Dimethylnaphtalins.

Den langwierigsten Teil der Arbeit bildeten die Versuche, das β-Dimethylnaphtalin zwecks Konstitutionsaufklärung zu oxydieren. Es gelingt wohl, den Körper infolge seiner leichten Reaktionsfähigkeit durch die verschiedenen Oxydationsmittel anzugreifen, allein die entstehenden Produkte besitzen eine derartige Konstistenz, daß es unmöglich ist, mit geringen Mengen derselben eine exakte Untersuchung auszuführen.

Kunst[1]) versuchte als erster, die Konstitution des β-Dimethylnaphtalins durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung aufzuklären. Er erhielt als Endprodukt eine Hemimellithsäure $C_6H_3(COOH)_3$ 1.2.3 und folgerte daraus, daß β-Dimethylnaphtalin höchstwahrscheinlich ein 1.5 Dimethylnaphtalin sei.



Es ist aber damit in keiner Weise der Beweis erbracht, daß, wie auch Kayser[2]) in seiner Arbeit erwähnt, nicht auch ein 2.5 oder ein 3.5 Dimethylnaphtalin vorliegen kann.



[1]) Dissertation. München 1906.
[2]) Dissertation. München 1906.

Die 1.8 Stellung der beiden Methylgruppen hält er deswegen für unmöglich, weil er sonst im Laufe seiner Oxydationsversuche auf Naphtalsäure hätte stoßen müssen.

Kayser begnügte sich mit dem Versuche, das Öl langsam in das auf dem schief gestellten Verbrennungsofen liegende mit Bleioxyd gefüllte Rohr tropfen zu lassen, ähnlich dem Verfahren, nach welchem Schultz Benzol in Diphenyl überführte. Da sich beim Abkühlen des erhaltenen Produktes keine festen Abscheidungen bildeten, so schloß er, daß die Methylgruppen des Dimethylnaphtalins im Steinkohlenteere nicht in 1.8-Stellung stehen.

Ich versuchte bei meinen zahlreichen Versuchen die Aufgabe zu lösen, die beiden Methylgruppen ohne Spaltung des einen Kernes abzuoxydieren und damit zu einer Naphtalsäure zu kommen; denn nur dadurch kann die Stellung der Methylgruppen aufgeklärt werden, während diese Frage in allen Fällen, wo die Spaltung des einen Kernes eintritt, offen bleibt.

Das nächstliegende Oxydationsmittel zu diesem Zwecke wäre Salpetersäure, mit welchem man in entsprechender Weise β-Monomethylnaphtalin glatt in β-Naphtoesäure überführen kann. Dieses Mittel ist aber leider bei den Dimethylnaphtalinen wegen ihrer leichten Nitrierbarkeit nicht verwendbar.

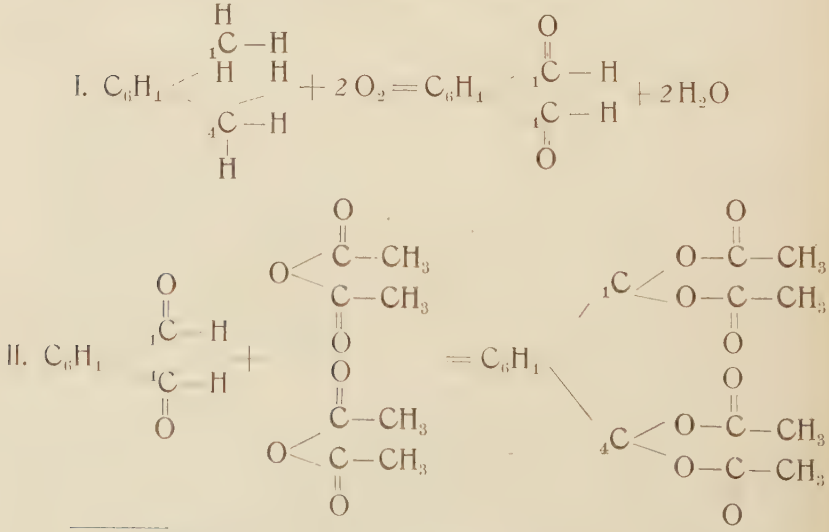
Ich versuchte daher durch vorsichtiges Oxydieren des Kohlenwasserstoffes mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Zwischenprodukte zu erfassen. Das Resultat fiel negativ aus, da ich nur Hemimellithsäure, wie Kunst bei der Oxydation in saurer Lösung, erhielt.

Bei der Behandlung des Öles mit Chromsäuregemisch (Kaliumbichronat, Schwefelsäure und Wasser) bei den denkbar verschiedensten Mengenverhältnissen und Temperaturen erhielt ich immer zuletzt ein goldgelbes Öl, das weder durch Kälte noch durch Überführung in Salze in eine feste, zur näheren Untersuchung geeigneten Form gebracht werden konnte.

Ein ähnliches Produkt entstand beim Erhitzen des Dimethylnaphtalins mit Schwefelsäuremonohydrat und Merkurisulfat[1]), obwohl hier als Oxydationsprodukt, analog der Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin, eine Benzoltrikarbonsäure zu erwarten gewesen wäre.

Wenn man aromatische Kohlenwasserstoffe mit Methylgruppen als Seitenketten mit einem Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure und Chromsäureanhydrid oxydiert, so kann man bekanntlich die als erstes Oxydationsprodukt entstandenen Aldehyde in Form ihrer Acethylverbindungen[2]) isolieren, weil letztere vor einer weiteren Einwirkung des Oxydationsgemisches geschützt sind.

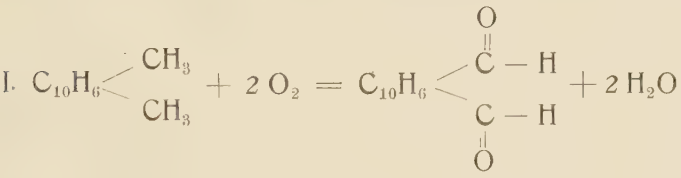
Ich hatte hier speziell die Darstellung von Terephtalaldehyd aus Xylol mittelst dieses Gemisches im Auge, nach welcher man den entstandenen Aldehyd als Tetraacetat fixiert, letzteres durch Salzsäure zersetzt und durch Wasserdampfdestillation in reinen Aldehyd überführt.

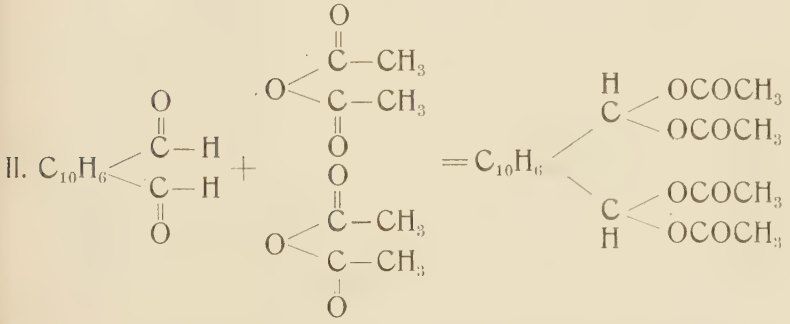


[1]) Friedländer IV. S. 164.

[2]) Thiele u. Winter, Ann. 311, 355 (1900). D. R. P. 121788 (1901).

In analoger Weise war zu erwarten, daß die beiden Methylgruppen des Dimethylnaphtalins in der ersten Phase der Einwirkung zu Aldehydgruppen oxydiert würden, welche mit dem Essigsäureanhydrid eine Tetraacetatverbindung eingehen und dann als solche festgehalten werden könnten.





Konnte dieser Aldehyd durch Oxydation in eine Naphtalindikarbonsäure übergeführt werden, so war die Konstitution des β-Dimethylnaphtalins sofort aufgeklärt.

Um den Kohlenwasserstoff in den entsprechenden Aldehyd überzuführen, gab ich unter Turbinieren zu einem Gemisch von 150 g Essigsäureanhydrid, 70 g Eisessig, 20 g Schwefelsäure und 5 g Dimethylnaphtalin vorsichtig 15 g Chromsäureanhydrid. Die Oxydationsdauer betrug 5 Stunden unter Kühlung mit Eiswasser. Nach beendigter Reaktion goß ich das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser, gab zur Zersetzung des eventuell gebildeten Tetraacetates Salzsäure zu und trieb den freien Aldehyd mit Wasserdämpfen über.

Ich erhielt ein dunkelgelbes Öl, das rasch dunklere Farbe annahm und große Neigung hatte, zu verharzen. Daß nun tatsächlich ein Aldehyd vorlag, ging aus verschiedenen Aldehydreaktionen hervor.

Die Überführung der erhaltenen Harzmasse in eine zum Charakterisieren geeignete Naphtalindikarbonsäure gelang mir nicht, sie scheiterte an der Unmöglichkeit, das Oxydationsprodukt in eine feste Form zu bringen. Auch konnte ich in dieser Richtung die Versuche nicht weiter fortsetzen, weil die zur Verfügung gestandene Menge Dimethylnaphtalin aufgebraucht war.

Immerhin glaube ich aus diesem Versuche annehmen zu dürfen, daß diese Art der Oxydation noch am besten geeignet ist, Aufklärung über die Stellung von Alkylgruppen in der Naphtalinreihe zu geben und damit auf gesetzmäßige Veränderungen bei der Oxydation in dem Systeme hinzuweisen und endlich darüber, welchen Einfluß die Stellung und die Zahl der Alkylgruppen auf die Erhaltung des einen oder anderen Kernes haben.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Ich habe aus dem mir zur Untersuchung vorgelegten Rohmateriale 4 flüssige Kohlenwasserstoffe, nämlich Naphtalindihydrür, α-Monomethylnaphtalin, α- und β-Dimethylnaphtalin und 3 feste Kohlenwasserstoffe: Naphtalin, β-Monomethylnaphtalin und Acenaphtalin isoliert.

Was die Mengenverhältnisse der flüssigen Bestandteile betrifft, so ist prozentual am höchsten das α-Monomethylnaphtalin, ungefähr zur Hälfte weniger das β-Dimethylnaphtalin beteiligt. Es gelang mir, als neuen flüssigen Kohlenwasserstoff im Steinkohlenteeröle α-Dimethylnaphtalin nachzuweisen. Sein Vorkommen daselbst ist sehr gering und kann es nur bei Verarbeitung von großen Mengen der Fraktion 250^0-270^0 isoliert werden. Die Trennung von dem isomeren β-Produkt kann durch fraktionierte Krystallisation der Pikrinsäureverbindung erreicht werden.

Im Verlaufe der Arbeit wurde ich darauf hingewiesen, daß höchstwahrscheinlich sich in der Fraktion 250^0-260^0 ein fünfter flüssiger Kohlenwasserstoff vorfindet, nämlich α-Äthylnaphtalin. Zur Trennung von den beiden Dimethylnaphtalinen war die Menge des zur Verfügung gestandenen Materiales zu klein, so daß ich mich mit der Vermutung, welche sich auf dem Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung und der Elementaranalyse stützt, begnügen mußte.

Von den festen Kohlenwasserstoffen hatte für mich das β-Monomethylnaphtalin am meisten Interesse. Es zieht sich gelöst im α-Produkt, bis in die Fraktion 260^0-270^0 hin und kann hieraus nur durch fortgesetztes, fraktioniertes Ausfrieren entfernt werden. Bei den hiebei unvermeidbaren Verlusten läßt sich über das Mengenverhältnis zum α-Produkt nichts bestimmtes sagen.

Acenaphten kommt in den Fraktionen 250°—290° zum größten Teile in β-Dimethylnaphtalin gelöst vor; der bis zu 290° sich vorfindende flüssige Kohlenwasserstoff wurde als β-Dimethylnaphtalin identifiziert.

Die beiden Monomethylnaphtaline und das sich in größerer Menge im Steinkohlenteere vorfindende Dimethylnaphtalin haben eine Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften miteinander gemein. Besonders α-Monomethylnaphtalin und β-Dimethylnaphtalin decken sich in Farbe, Geruch und Geschmack, beide sind leicht bewegliche Öle, leicht flüchtig und besitzen starkes Lichtbrechungsvermögen.

Auffallend ist die große Ähnlichkeit der 3 Methylnaphtaline in chemischer Beziehung. Sie erwiesen sich bei der Darstellung von Derivaten als außerordentlich reaktionsfähige Körper. Ich stellte die Monosulfosäuren, Mononitrokörper und die Amine dar, welche sich sämtlich in ihren Eigenschaften fast gar nicht von einander unterscheiden. Die Herstellung einer Reihe von Derivaten gelang mir nicht in einer zum Charakterisieren geeigneten Form.

Durchweg negative Resultate ergaben die Oxydationsversuche zur Aufklärung der Konstitution der Nitrokörper. Ebenso führten die Versuche zur Konstitutionsaufklärung des β-Dimethylnaphtalins zu keinem Ziel.

In den folgenden Tabellen sind die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Kohlenwasserstoffe und der dargestellten Derivate zusammengestellt.

Tabelle 1.

Kohlenwasserstoff	Farbe und Krystallform	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Pikrat
Naphtalindihydrür	Farblose Flüssigkeit	—	210°—212°	—
Naphtalin	Weißeglänzende Blättchen	80°	218°	Gelbe Nadeln S. P. 149°
α-Methylnaphtalin	Schwach gelbe Flüssigkeit	—22°	240°—243°	Orange gelbe Nadeln S. P. 116°
β-Methylnaphtalin	Farblose, fettglänzende Blättchen	32°	240°—242°	Orange gelbe Nadeln S. P: 115°
α-Dimethylnaphtalin	Schwach gelbe Flüssigkeit	—	262°—264°	Orange rote Nadeln S. P. 139°
β-Dimethylnaphtalin	Schwach gelbe Flüssigkeit	—	264°—266°	Orange rote Prismen S. P. 118°
Acenaphten	Weiße Nadeln	95°	277,5°	Orange rote Prismen S. P. 161° 162°

Tabelle 2.

Kohlenwasserstoff	Sulfosäuren		Salze	
	Farbe und Krystallform	Löslichkeit in Wasser	Farbe und Krystallform	Löslichkeit in Wasser
α-Methylnaphtalin	Monosulfosäure I Braune zerfließl. Krystalle		Bariumsalz I gelbe Kügelchen	leicht löslich
	Monosulfosäure II Brauner Krystallbrei ohne scharfe Formen		Bariumsalz II gelbe Kügelchen	schwer löslich
β-Methylnaphtalin	Monosulfosäure I Brauner Krystallbrei ohne scharfe Formen	leicht löslich		
	Monosulfosäure II Wie Sulfosäure I			
β-Dimethylnaphtalin	Monosulfosäure I Braune Schüppchen	leicht löslich	Bariumsalz I farblose Schuppen	sehr schwer löslich
	Monosulfosäure II		Bariumsalz II Weißes Pulver	leicht löslich
	Wie Sulfosäure I	sehr leicht löslich		
	Disulfosäure Brauner zerfließlicher Syrup	zerfließlich	Dibariumsalz Farloses Pulver	sehr leicht löslich

Tabelle 3.

Kohlenwasserstoff	Nitrokörper		
	Farbe und Krystallform	Siedepunkt	Schmelzpunkt
α-Methylnaphtalin	Monoprodukt hellgelbes Öl	191° bei 23 mm	–
β-Methylnaphtalin	Mononitro-β-M. gelbe Nadeln	—	79°
	Dinitro-β-M. gelbe Nadeln	—	206°
β-Dimethylnaphtalin	Mononitro-β-D. rotgelbes dickflüssiges Öl	194°—196° bei 10 mm	—
	Dinitro-β-D. hellgelbe Nadeln	—	—

Tabelle 4.

Kohlenwasserstoff	Amine		Salze	
	Farbe und Krystallform	Siedepunkt	Farbe und Krystallform	Schmelzpunkt
α-Methylnaphtalin	hellgelbes Öl, das sich rasch dunkel färbt	Zersetzt sich beim destillieren	Salzsaures Salz: farblose Nadeln	—
			Schwefelsaures Salz: farblose Blättchen	145°
			Benzoylverbind.: farblose Blättchen	175°
β-Methylnaphtalin	gelbes Öl, das sich rasch dunkel färbt	„	Salzsaures Salz: farblose Blättchen	—
			Schwefelsaures Salz: farblose Blättchen	
			Benzoylverbind.: glänzende Blättchen	179°
β-Dimethylnaphtalin	gelbes Öl, das sich sofort dunkel färbt	„	Salzsaures Salz: farblose Blättchen	—
			Schwefelsaures Salz: farblose Krystalle	
			Benzoylverbind.: farblose Blättchen	

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	7
I. Verarbeitung des Teeröles auf die isomeren Monomethylnaphtaline	9
Trennung der isomeren Monomethylnaphtaline	13
α-Methylnaphtalin	15
Derivate des α-Methylnaphtalins	19
β-Monomethylnaphtalin	26
Derivate des β-Monomethylnaphtalins	29
Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Mononitromethylnaphtaline	32
II. Verarbeitung des Teeröles auf Dimethylnaphtaline	33
Verarbeitung der Fraktion 250°—280° auf Dimethylnaphtaline	35
Darstellung der Pikrate	38
α-Dimethylnaphtalin	40
β-Dimethylnaphtalin	40
Derivate des β-Dimethylnaphtalins	42
Oxydationsversuche zur Konstitutionsermittlung des β-Dimethylnaphtalins	48
Zusammenstellung der Ergebnisse	53